



⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 08 521 A 1

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>  
G 01 N 27/4

⑲ Aktenzeichen: 198 08 521.4  
⑳ Anmeldetag: 27. 2. 98  
㉑ Offenlegungstag: 16. 9. 99

⑦① Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

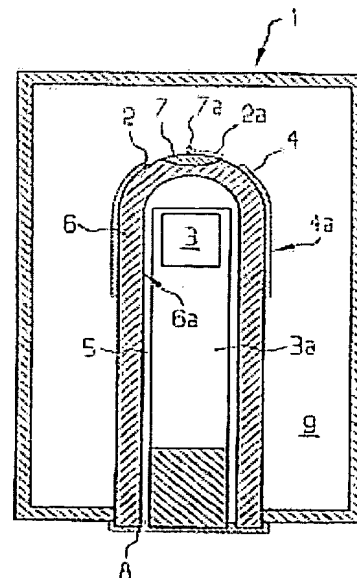
⑦② Erfinder:  
Jonda, Sven, Dipl.-Ing. (Univ.), 85567 Bruck, DE  
Meixner, Hans, Prof. Dr., 85540 Haar, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Gassensor mit verbessertem Ansprechverhalten

⑤ Die Erfindung befaßt sich mit einer Gassensoranordnung mit einer Schicht, über welcher eine sauerstoffgradientenabhängige Spannung meßbar ist, und einem Paar aus einer auf der ersten Schichtseite angeordneten ersten Elektrode und einer auf der zweiten Schichtseite angeordneten zweiten Elektrode. Für einen schneller ansprechenden Gassensor mit erhöhter Genauigkeit ist eine vom Elektrodenpaar getrennte dritte Elektrode auf der ersten Schichtseite vorgesehen, um u. a. zwischen zweiter und dritter Elektrode eine Spannung über die Schicht zu messen.



DE 198 08 521 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Gassensoranordnung nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie einen selektiven Sauerstofffilter nach dem Oberbegriff von Anspruch 19.

Gassensoren zur Sauerstoffmessung werden oft unter ungünstigen Bedingungen, wie zur Abgasmessung, eingesetzt. Dabei soll beispielsweise festgestellt werden, ob das einem Verbrennungsmotor zugeführte Luft-Treibstoffgemisch zu viel oder zu wenig Sauerstoff enthält. Damit auf Lastwechsel schnell reagiert werden kann, müssen die Messungen schnell erfolgen.

Eine Möglichkeit, das Treibstoffgemisch zu charakterisieren, besteht in der Messung des Restsauerstoffgehaltes im Abgasgemisch. Dazu sind Sonden aus einem gasdurchlässigen, becherförmigen Keramikkörper aus Zirkoniumdioxid bekannt, der innen und außen mit einer dünnen Schicht von Platin versehen ist. Ein Teil der bekannten Sonde steht mit der Außenluft in Verbindung, der andere wird vom Abgas des Motors umspült. Das Keramikmaterial wird bei etwa 300°C für Sauerstoffionen leitend. Ist der Sauerstoffanteil auf beiden Seiten des bekannten Sensors verschieden groß, so entsteht eine elektrische Spannung, die ein Maß für den Restsauerstoffgehalt ist und durch an den als Elektroden dienenden Platinschichten befestigte Leitungen abgegriffen werden kann.

Es ist weiter bekannt, Sauerstoffsensoren mit einer Strontiumtitanatschicht zu bilden. Die DE 42 03 522 C1 schlägt dabei eine Sauerstoff-Sensoranordnung auf der Basis halbleitender Metalloxide vor, deren Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, wobei die Sensoranordnung zwei Metalloxid-Einzelsensoren aufweist, die im beabsichtigten Meßbereich eine unterschiedliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, hingegen eine weitgehend gleiche Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigen, die sich im gebildeten Quotienten der Leitfähigkeitsmeßsignale beider Sensoren entsprechend weitgehend heraushebt.

Ein Problem bei derartigen Sensoren ist jedoch die Querempfindlichkeit auf in Verbrennungsabgasen immer vorhandene gasförmige Komponenten wie CO, H<sub>2</sub> oder unverbrannte bzw. nur partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, Schwefeldioxid usw., welche Querempfindlichkeiten verursachen oder den Sensor chemisch angreifen. Um derartige Querempfindlichkeiten zu verringern, ist vorgeschlagen worden, über der sauerstoffempfindlichen Strontiumtitanatschicht eine Metalloxid-Deckschicht mit zumindest bei Betriebstemperatur hoher ionischer Leitfähigkeit vorzusehen. Diese Deckschicht wirkt als selektiver Filter, der praktisch nur oder jedenfalls weit überwiegend Sauerstoff durchläßt. Es wird angenommen, daß dies durch den folgenden Mechanismus bedingt ist: Die hohe ionische Leitfähigkeit bedeutet, daß auch der bereits im Metalloxid-Kristallgitter der Deckschicht vorhandene Sauerstoff bzw. dessen Leerstellen gut beweglich sind, also eine hohe Mobilität aufweisen. Wenn Sauerstoff aus der Gasphase eines Gasgemisches an der Oberfläche der Deckschicht adsorbiert wird, kann er nach Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle auch leicht in das Kristallinnere eindringen. Dies erzeugt von der Oberfläche her ein Konzentrationsgefälle an Sauerstoff, d. h. einen Sauerstoffgradienten. Im Bestreben, diesen Sauerstoffgradienten auszugleichen, wandert der Sauerstoff durch die Metalloxidschicht, was insbesondere durch Rekombination des adsorbierten Sauerstoffes mit den Sauerstoffleerstellen des Kristallgitters geschieht, worauf sich ein Sauerstoffleerstellen-Gradient im Gitter ausbildet. Die hohe ionische Leitfähigkeit des Metalloxids, die das Metalloxid üblicherweise

zumindest bei hohen Betriebstemperaturen halbleitend macht, geht demnach mit einer hohen Permeabilität für Sauerstoff einher. Der vermutete Mechanismus des Sauerstofftransportes kommt für andere Gase praktisch nicht in Betracht, was erklärt, weshalb die Deckschicht als selektiver Filter für Sauerstoff wirkt.

Der Sauerstofftransport bewirkt jedoch den Aufbau einer Raumladung, da sich der Sauerstoff in Ionenform bzw. als Sauerstoff-Leerstellen etwa aufgrund eines Konzentrationsgefälles zwischen Deckschicht-Außen- und -Innenseite nach Wanderung durch die Deckschichtgitter auf einer Schichtseite ansammelt. Dies baut ein Potential auf, welches durch die elektrostatischen Feldkräfte den weiteren Sauerstofftransport entgegenwirkt, da dieser zu einem weiteren Potentialwachstum führen würde.

Es ist in einer anhängigen, aber noch nicht veröffentlichten Anmeldung vorgeschlagen worden, auf beiden Seiten der Deckschicht Elektroden anzuordnen, welche entweder kurzgeschlossen werden können, um den Aufbau des Spannungspotentials zu vermeiden, oder mit welchen ein Pumpstrom durch die Deckschicht vorgegeben werden kann, um den Transport von Sauerstoff aktiv zu begünstigen. Dazu wird ein Strom durch die Deckschicht vorgegeben, der dem Sauerstoffgradienten entgegenwirkt und ihn möglichst auf Null verringert. Es versteht sich dabei, daß im vorliegenden Dokument der Begriff "Sauerstoffgradient" sowohl einen Gradienten der Sauerstoffkonzentration als auch einen Gradienten der Sauerstoffleerstellenkonzentration bezeichnen kann.

Wenn die Sauerstoffkonzentration auf der Deckschichtinnen- und -außenseite gleich ist, also der Gradient auf Null verringert ist, liegt am sauerstoffempfindlichen Bereich, d. h. dem Strontiumtitanatsensor, die Sauerstoffkonzentration vor, welche auch auf der Außenseite der Deckschicht vorhanden ist. Um unverfälschte Messungen zu ermöglichen, muß sichergestellt werden, daß der Sauerstoffgradient möglichst nahe bei Null liegt und vorzugsweise identisch gleich Null ist. Weiter soll die Einstellung des Sauerstoffgradienten auf Null bei Vorsehen eines aktiven Pumpstromes so schnell wie möglich erfolgen, um die Ansprechzeiten des Gassensors zu verbessern.

Die vorliegende Erfindung zielt darauf, Neues für die gewerbliche Anwendung bereit zu stellen, und insbesondere einen verbesserten, schneller ansprechenden Gassensor mit erhöhter Genauigkeit zu schaffen, der auch unter ungünstigen Bedingungen einsetzbar ist.

Die Lösung dieser Aufgabe wird in den unabhängigen Ansprüchen angegeben, wobei bevorzugte Ausführungsformen in den abhängigen Ansprüchen beschrieben sind.

Es wird somit vorgeschlagen, wenigstens eine weitere Elektrode vorzusehen, mit welcher eine sauerstoffgradientenabhängige Spannung über die Schicht unabhängig von einem Pumpstrom durch die Schicht meßbar ist. Dies erlaubt, die einzelnen Elektroden optimal für ihren jeweiligen Zweck auszuwählen und anzuschließen. So kann die dritte Elektrode so angeordnet werden, daß sie eine nur geringe Kapazität gegen die andere Spannungsmesselektrode besitzt, während die Elektroden des Elektrodenpaares für einen möglichst gleichmäßigen, homogenen Pumpstrom durch die Schicht gebildet sein können.

Die Schicht wirkt bevorzugt als selektiver Filter für Sauerstoff, wozu sie als selektiv sauerstoffdurchlässiger Festelektrolyt insbesondere aus einem Metalloxid mit hoher ionischer Leitfähigkeit wie Zirkoniumdioxid oder Ceroxid gewählt sein kann.

Die Spannung über der Schicht wird in einem solchen Fall allgemein der Nernstgleichung gehorchen, also die Form besitzen

REST AVAILABLE COPY

$$U_{\text{Nernst}} = (k/4e) \ln[p'(O_2)/p''(O_2)]$$

wobei

$U_{\text{Nernst}}$  = Nernstspannung

$k$  = Boltzmannkonstante

$T$  = absolute Temperatur

$e$  = Elementarladung

$p'(O_2)$  = Sauerstoffpartialdruck auf der einen Schichtseite

$p''(O_2)$  = Sauerstoffpartialdruck auf der anderen Schichtseite.

und wobei der Faktor 4 aus der Dissoziation der Sauerstoffmoleküle und ihrer doppelten Ionisierung in der Schicht stammt.

Mit der Schicht wird üblicherweise ein Bereich vom zu untersuchenden Gasgemisch vollständig abgetrennt, in welchem ein sauerstoffempfindlicher Halbleiter oder dergleichen ungeordnet ist, um die Sauerstoffkonzentration im abgegrenzten Bereich zu messen. Wenn durch das Anlegen eines Pumpstromes an die sauerstoffdurchlässige Schicht soviel Sauerstoff durch die Schicht hindurch blüht wurde, daß der Sauerstoffgradient Null ist, wird innen und außen dieselbe Konzentration vorliegen; bereits vorher kann, falls erwünscht, der mit dem sauerstoffempfindlichen Bereich gemessene Sauerstoffwert unter Heranziehung der über die Schicht abfallenden Nernstspannung korrigiert werden, falls gewünscht.

Die Geometrie des Elektrodenpaares wird bevorzugt so gewählt, daß die Schicht allenfalls gering polarisiert wird. Dies wird bei einem weitgehend homogenen Stromfluß erreicht. Die vom eingeprägten elektrischen Strom, der Geometrie und Morphologie der Elektroden der Festelektrolytkeite abhängige Polarisierung könnte andernfalls zu einer Verringerung der Durchtrittsgeschwindigkeit des transportierten Sauerstoffes durch die Schicht führen und/oder die Messung der sauerstoffgradientenabhängigen Spannung verfälschen.

Es kann vorgesehen sein, im Bereich um die dritte Elektrode, welche zur Spannungsmessung verwendet wird, einen erhöhten Widerstand vorzusehen. Damit wird ein wesentlicher Stromfluß über die dritte Elektrode auch dann vermieden, wenn als Bezugselektrode die zweite Elektrode auf der gegenüberliegenden Schichtseite verwendet wird, welche mit einer niederohmigen Stromquelle verbunden ist. Da für die Spannungsmessung nur ein sehr geringer Meßstrom fließen muß, der vom Innenwiderstand der verwendeten Spannungsmessschaltung abhängt, wird die Spannungsmessung durch den erhöhten Widerstand um die dritte Elektrode praktisch nicht beeinflusst, obwohl der parasitäre Stromfluß weitgehend unterbunden ist.

Schutz wird auch beansprucht für einen Filter an sich.

Die Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise anhand der Zeichnung beschrieben. In dieser zeigt

Fig. 1 eine Gassensoranordnung nach der vorliegenden Erfindung und

Fig. 2 ein Ersatzschaltbild für eine Gassensoranordnung der vorliegenden Erfindung.

Nach Fig. 1 umfaßt eine allgemein mit 1 bezeichnete Gassensoranordnung eine becherförmige Schicht 2 und einen darin angeordneten eigentlichen Gassensor 3, d. h. eine Gassonde 3.

Die Schicht 2 besteht aus einem selektiv sauerstoffdurchlässigen Festelektrolyten. Ein Sauerstoffgradient über die Schicht 2 bewirkt eine Spannung über die Schicht 2.

Außen trägt die Schicht 2 eine um die Becherwand unter Freilassung der Spitze umlaufende Elektrode 4 aus Platin oder einem anderen hochtemperaturbeständigen und gut leitfähigen Material. Auf der Elektrode 4 ist ein Anschluß 4a

vorgesehen. Das Becherinnere 5 der becherförmigen Schicht 2 ist mit einer zweiten Platinschicht als zweite Elektrode 6 gegenüberliegend der Elektrode 4 und durchgehend bis zum Becherboden ausgekleidet. An der zweiten Elektrode 6 im Becherinneren 5 ist ein Anschluß 6a zu einer externen Leitung vorgesehen.

Die Schicht 2 ist zur Erhöhung ihrer ionischen Leitfähigkeit zumindest in den Bereichen zwischen erster Elektrode 4 und zweiter Elektrode 6 dotiert. Wenn die Schicht aus Zirkonoxid,  $ZrO_2$ , hergestellt ist, wird vorzugsweise Yttrium zur Dotierung eingesetzt. Bei der Verwendung einer Schicht aus Ceroxid wird bevorzugt mit Gadolinium dotiert.

Auf der äußeren Becherspitze ist eine dritte Elektrode 7 mit einem Anschluß 7a vorgesehen, wobei die dritte Elektrode 7 keinen direkten elektrischen Kontakt zu der ersten Elektrode 4 besitzt. Im Bereich um die dritte Elektrode 7 ist in der Schicht 2 eine Zone 2a vorgesehen, welche dotiert ist, um die Leitfähigkeit dort zu erniedrigen. Dazu kann zunächst der gesamte Schichtaufbau mit einer homogenen Dotierung zur Erhöhung der Leitfähigkeit vorgesehen werden und dann an der Becherspitze gezielt eine weitere Dotierung zur Leitfähigkeitsverringering eingebracht werden.

Im Inneren 5 des von der Schicht 2 umfaßten Becherinneren ist der eigentliche Gassensor 3 vorgesehen, der als Sauerstoffsensor beispielsweise sauerstoffempfindliche Strontiumtitanatschichten aufweist, deren Leitfähigkeiten sich mit dem Sauerstoffgehalt einer umgebenden Gasatmosphäre ändern. Der eigentliche Gassensor 3 ist in üblicher Weise auf einem Träger 3a mit Heizungsstruktur, Temperaturfühler und dergleichen angeordnet. Der eigentliche Gassensor 3 ist auf der dem Becherboden abgewandten Seite gasdicht mit der becherförmigen Schicht 2 verbunden, wie durch eine Abdichtplatte 8 angedeutet. Die Gassensoranordnung 1 ist in einem Abgaskanal 9 oder dergleichen eingebaut.

Es versteht sich, daß die Heizelemente beispielsweise durch auf die Schicht aufgetragene Heizungsstrukturen und dergleichen realisiert sein können oder der Sensor durch die heißen Abgase im Abgas- bzw. Verbrenungskanal 9 auf die erforderliche Betriebstemperatur erwärmt werden kann.

Fig. 2 zeigt die Anordnung 10 zur Beschaltung der an der Schicht 2 aufgebrachten Elektroden 4, 6 und 7. Die Elektrode 7 an der Becherspitze ist über den Anschluß 7a mit dem ersten Meßeingang 11a einer hochohmigen Spannungsmesseinrichtung 11 verbunden, deren zweiter Meßeingang 11b mit dem Anschluß 6a der Elektrode 6 auf der Innenseite der becherförmigen Schicht 2 verbunden ist. Der Anschluß 6a der Elektrode 6 ist weiter mit einem Stromausgang 12a einer regelbaren Stromquelle 12 verbunden, deren zweiter Stromausgang 12b mit dem Anschluß 4a der Elektrode 4 verbunden ist. Die regelbare Stromquelle 12 weist einen Regeleingang 12c auf, welcher ein Sollstromsignal von der Spannungsmesseinrichtung 11 im Ansprechen auf eine zwischen den Elektroden 6 und 7 gemessene Spannung über Schicht 2 erhält. Diese Spannung wird durch einen Sauerstoffgradienten über die Schicht 2 hervorgerufen. Das Sollstromsignal am Regeleingang 12c ist somit von einem Sauerstoffgradienten zwischen der Schichtaußenseite und der Schichtinnenseite abhängig.

Bei dieser Beschaltung ergeben sich durch die Schicht 2 Widerstände und Kapazitäten zwischen den Elektroden wie folgt:

Widerstand  $R(7, 4)$  und Kapazität  $C(7, 4)$  zwischen Elektrode 7 und Elektrode 4; Widerstand  $R(4, 6)$  und Kapazität  $C(4, 6)$  zwischen den Elektroden 4 und 6; sowie Widerstand  $R(7, 6)$  und Kapazität  $C(7, 6)$  zwischen Elektrode 7 und Elektrode 6.

Der Gassensor wird wie folgt betrieben:

Nach Einbau und Anschluß an die Meß- und Regleinrich-

BEST AVAILABLE COPY

tungen werden der eigentliche Gassensor 3 und die Schicht 2 auf die erforderliche Betriebstemperatur gebracht.

Wenn zu Beginn des Betriebs auf der Schicht innen- und -außenseite gleiche Sauerstoffkonzentrationen vorliegen, wird die mit der Spannungsmessvorrichtung 11 gemessene Spannung Null sein und demzufolge der von dieser Spannung abhängige, befohlene Pumpstrom zwischen Elektrode 4 und Elektrode 6, welcher durch die Stromquelle 12 vorgesehen wird, ebenfalls Null betragen.

Wenn dann der Verbrennungsprozeß eingeleitet wird, nimmt die Sauerstoffkonzentration im Abgaskanal 9 ab, während sie zunächst im Inneren der becherförmigen Schicht 2 und somit an dem sauerstoffempfindlichen Bereich des eigentlichen Gassensors 3 nahezu konstant bleibt. Das Vorliegen eines Sauerstoffgradienten über die Schicht 2 hinweg bewirkt das Entstehen einer Spannung über die Schicht 2 hinweg, welche mit den Elektroden 6 und 7 erfaßt und als Eingangssignal an die Spannungsmessvorrichtung 11 gegeben wird. Die Spannungsmessvorrichtung 11 wird daraufhin ein Sollstromsignal an den Sollstromeingang 12c der regelbaren Stromquelle 12 ausgehen, worauf diese einen Pumpstrom über die Elektrode 4, die Schicht 2 und die Elektrode 6 (derart vorsicht, daß Sauerstoff aus dem Becherinneren herausströmt) wird und in den Abgaskanal 9 gelangt. Dies setzt sich fort, bis sich die Spannung zwischen Elektroden 7 und 6 auf Null verringert hat. Zu diesem Zeitpunkt wird der Stromquelle 12 an ihrem Sollstromeingang 12c von der Spannungsmessvorrichtung 11 ein Sollstrom befohlen. Dies ist der Fall, wenn im Abgaskanal 9 und im Becherinneren 5 gleiche Sauerstoffkonzentrationen vorliegen. Die Sauerstoffkonzentration an dem sauerstoffempfindlichen Bereich des eigentlichen Gassensors 3, welche nun gemessen wird, entspricht somit der Konzentration im Abgaskanal 9. Bei der Messung mit dem sauerstoffempfindlichen Bereich der eigentlichen Gassonde ist eine Querempfindlichkeit auf andere im Abgas enthaltene Gaskomponenten wie Kohlenmonoxid, partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Schwefeldioxid, Stickoxide usw. nicht zu befürchten, da die Schicht 2 als selektiver Sauerstofffilter wirkt.

Die Sauerstoffpartialdrücke auf der Schichtinnen- und -außenseite sind dabei stets dann identisch, wenn die Spannung über der Schicht Null beträgt, unabhängig von der Temperatur, wie die in der Beschreibungseinleitung aufgeführte Formel sofort zeigt. Die Einstellung dieses Zustandes erfolgt schnell und präzise, so daß Messungen mit hoher Auflösung möglich werden.

Durch die Dotierung der Schicht 2 ist der Widerstand R (4, 6) zwischen den Pumpelektroden klein. Zugleich ist durch die gezielte örtliche Dotierung im Bereich um die Elektrode 7 der Widerstand R (7, 4) zwischen dritter (Meß-) Elektrode und erster (Pump-) Elektrode groß, was Störströme, welche zu Meßwertverfälschungen an Spannungsmessvorrichtung 11 führen würden, verringert; auch der Widerstand R (7, 6) zwischen der Elektrode 7 und der zweiten Elektrode 6 ist so hoch, daß die Spannungsmessung nur in praktisch vernachlässigbarer Weise von Störungen beeinflusst ist.

Die Geometrie der Elektroden wird so gewählt, daß auch durch die Streukapazitäten C (6, 7) und C (7, 4) selbst dann keine Signale in die Spannungsmessung eingekoppelt werden, wenn der Pumpstrom gepulst vorgesehen wird oder schnell nachgeregt wird. Durch großflächige Elektroden 4 und 6 wird zugleich ein hoher Gesamtstrom möglich, ohne eine über die Maßen ansteigende Stromdichte zu erzeugen. Die beschriebene Geometrie ist dabei geeignet, eine hohe Stromdichte ohne Polarisierung der Schicht vorzusehen. Damit, und durch den niedrigen Widerstand R (4, 6) wird eine sehr schnelle Einstellung eines Sauerstoffgleichge-

wichtes zwischen Schichtinnen- und -außenseite möglich.

Falls gewünscht, wird zudem auch auf die Meßwiderstände R (7, 4), C (7, 4), R (7, 6) und C (7, 6), die sich ohne weiteres messen oder berechnen lassen, korrigiert. So können die parasitären Einflüsse durch den geregelten Strom aus der Stromquelle 12 weitestgehend vermieden werden.

Obwohl die eigentliche Sonde 3 mit den Strontiumtitanatschichten als getrennt von der Schicht 2 veranschaulicht und beschrieben wurde, ist ein Aufbau der beiden gemeinsam auf einem Substrat und direkt übereinander ohne weiteres möglich.

#### Patentansprüche

1. Gassensoranordnung mit einer Schicht, über welcher eine sauerstoffgradientenabhängige Spannung meßbar ist, und einem Paar aus einer auf der ersten Schichtseite angeordneten ersten Elektrode und einer auf der zweiten Schichtseite angeordneten zweiten Elektrode, gekennzeichnet durch eine vom Elektrodenpaar getrennte dritte Elektrode auf der ersten Schichtseite; um insbesondere zwischen zweiter und dritter Elektrode eine Spannung über die Schicht zu messen und zwischen erster und zweiter Elektrode einen Stromfluß im Ansprechen auf die gemessenen Spannung vorzusehen.
2. Gassensoranordnung nach Anspruch 1, worin die Schicht sauerstoffdurchlässig, vorzugsweise selektiv sauerstoffdurchlässig ist.
3. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Schicht einen Festelektrolyten umfaßt und insbesondere aus einem Metalloxid mit zumindest bei Betriebstemperatur hoher ionischer Leitfähigkeit gebildet ist.
4. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Schicht aus vorzugsweise yttriumdotiertem Zirkonoxid,  $ZrO_2$ , und/oder vorzugsweise gadoliniumdotiertem Ceroxid,  $CeO_2$ , besteht.
5. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Schicht derart gebildet ist, daß die meßbare sauerstoffgradientenabhängige Spannung der Differenz des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes auf der einen Schichtseite und des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes auf der anderen Schichtseite allgemein proportional ist.
6. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit wenigstens einem von der Schicht verschiedenen sauerstoffempfindlichen Bereich.
7. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin der von der Schicht verschiedene sauerstoffempfindliche Bereich mittels der Schicht vom direkten Kontakt zum zu messenden Gasgemisch getrennt ist.
8. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Schicht als selektiver Sauerstofffilter über, um bzw. auf dem sauerstoffempfindlichen Bereich angeordnet ist.
9. Gassensoranordnung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin der von der Schicht verschiedene sauerstoffempfindliche Bereich eine insbesondere dotierte Strontiumtitanatschicht umfaßt und vorzugsweise zwei zur wechselseitigen Temperaturkompensation unterschiedlich dotierte Schichten aus Strontiumtitanat,  $SrTiO_3$ , umfaßt.
10. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Geometrie des Elektrodenpaares so gewählt ist, daß ein über sie durch die Schicht fließender Strom eine allenfalls geringe Schichtpolarisation bewirkt.

sierung hervorruft.

11. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin ein erhöhter Widerstand von der dritten zur ersten und/oder zweiten Elektrode vorgesehen ist, wozu vorzugsweise eine örtlich Dotierung der Schicht insbesondere im Bereich um die dritte Elektrode zur Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Schicht vorgesehen ist.

12. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Schicht aus yttriumdotiertem Zirkonoxid gebildet ist und im Bereich um die dritte Elektrode mit einem im Vergleich zu  $Zr^{4+}$ -Ionen höhervalenten Kation, insbesondere Ta und/oder Nb dotiert ist.

13. Gassensoranordnung nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die dritte und erste Elektrode auf der Seite des zu untersuchenden Gasgemisches angeordnet sind und die zweite Elektrode durch die Schicht vom zu untersuchenden Gasgemisch getrennt ist.

14. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer mit den ersten und zweiten Elektroden verbundenen regelbaren Stromquelle zum Vorsehen eines den Sauerstoffgradienten über die Schicht vorzugsweise auf Null verringern des Stromes.

15. Gassensoranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Spannungsmessvorrichtung, deren Meßeingänge mit der ersten und dritten Elektrode verbunden sind und die einen mit dem Regeleingang der Stromquelle verbundenen Signalausgang aufweist.

16. Selektiver Sauerstofffilter mit einer Schicht, über welcher eine sauerstoffgradientenabhängige Spannung meßbar ist, und einem Paar aus auf der ersten Schichtseite angeordneter erster Elektrode und einer gegenüberliegend der zweiten Schichtseite angeordneten zweiten Elektrode, gekennzeichnet durch eine vom Elektrodenpaar getrennte dritte Elektrode auf der ersten Schichtseite, um zwischen zweiter und dritter Elektrode eine Spannung zu messen und zwischen erster und zweiter Elektrode einen Stromfluß im Ansprechen auf die gemessenen Spannung vorzusehen.

17. Filter nach Anspruch 16, worin die Schicht einen Festelektrolyten umfaßt und insbesondere aus einem Metalloxid mit zumindest bei Betriebstemperatur hoher ionischer Leitfähigkeit gebildet ist, wobei die Schicht insbesondere aus vorzugsweise yttriumdotiertem Zirkonoxid,  $ZrO_2$ , so daß die meßbare sauerstoffgradientenabhängige Spannung der Differenz des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes auf der einen Schichtseite und des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes auf der anderen Schichtseite allgemein proportional ist.

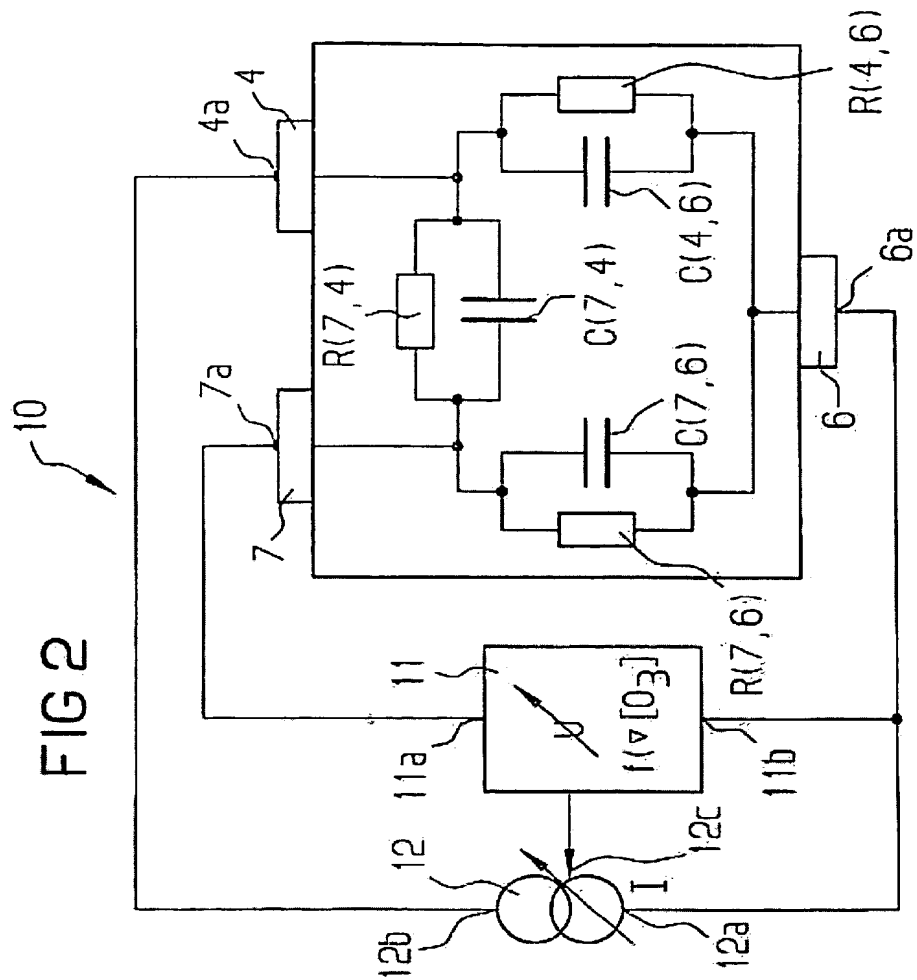
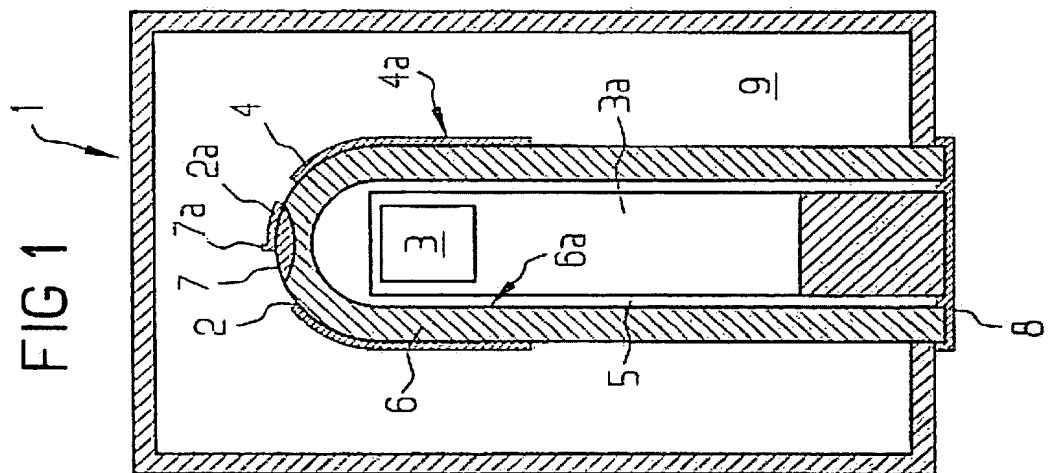
18. Filter nach einem der Ansprüche 16 oder 17, worin die Schicht im Bereich um die dritte Elektrode zur Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Schicht zwecks Erhöhung des Widerstandes von der dritten zur ersten und/oder zweiten Elektrode dotiert ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

(4)

65

BEST AVAILABLE COPY



BEST AVAILABLE COPY